

Rec'd. PCT/PTO 17 DEC 2004



03/01831

#3

10/518404

REC'D 30 SEP 2003

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 09 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>17 JUIN 2002</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0207445</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>17 JUIN 2002</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  FLEURANCE Raphaël CABINET PLASSERAUD 84 rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09 FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) RF/R02075			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  COMPOSITION SILICONE POUR LA REALISATION D'UN ENSEMBLE COMPRENANT PLUSIEURS ELEMENTS EN SILICONE RETICULES PAR POLYADDITION ADHERANT FERMEMENT LES UNS AUX AUTRES			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	26 Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92100 BOULOGNE-BILLANCOURT	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>17 JUIN 2002</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0207445</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		RF/R02075		
<b>6 MANDATAIRE</b>				
Nom		FLEURANCE		
Prénom		Raphaël		
Cabinet ou Société		CABINET PLASSERAUD		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
Adresse	Rue	84 rue d'Amsterdam		
	Code postal et ville	75440	PARIS CEDEX 09	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 37 91 62 70		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 37 91 62 79		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		fleurance@plass.com		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé		
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence).		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Lyon, le 17/06/2002 FLEURANCE Raphaël CPI 02-0406		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI <b>A CHAPELAIN</b>		

**COMPOSITION SILICONE POUR LA RÉALISATION D'UN ENSEMBLE  
COMPRENANT PLUSIEURS ÉLÉMENTS EN SILICONE RÉTICULÉS PAR  
POLYADDITION ADHÉRANT FERMEMENT LES UNS AUX AUTRES**

5        Le domaine de l'invention est celui des articles réalisés en élastomère silicone réticulé par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-Vinyle}$ ) appartenant à des polyorganosiloxanes (POS).

      Les préparations silicones liquides permettant d'obtenir ces éléments réticulés sont notamment :

- 10            o des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à température ambiante (avec une activation possible à température plus élevée) bicomposantes (RTV II) voire présentées en monocomposant (RTV), présentant avantageusement une viscosité à 25°C au plus égale à 200.000 mPa.s, de préférence comprise entre 10 et 50.000 mPa.s;
- 15            o des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à la chaleur, bicomposantes voire monocomposantes, dénommées LSR et présentant avantageusement une viscosité à 25°C comprise entre 100 et 500.000 mPa.s;
- 20            o des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à la chaleur (EVC), présentant une consistance caoutchouteuse avec une viscosité à 25°C notablement supérieure à 1 million de mPa.s.

25        En particulier, on s'intéresse dans le cadre de l'invention à des compositions pour la réalisation d'articles comprenant plusieurs éléments en silicone mis en forme et réticulés de manière distincte et destinés à être solidaires les uns des autres.

      Le problème majeur sous-jacent à de tels articles est celui de l'adhérence silicone/silicone. En effet, par nature un élastomère silicone est anti-adhérant, d'où la difficulté de solidariser l'une à l'autre deux couches ou deux masses d'élastomère silicone réticulé.

30

      Ce problème d'adhérence silicone /silicone est particulièrement aigu dans les applications des élastomères silicone comme revêtement multicouche, par exemple de

protection ou de renfort mécanique de différents supports souples, par exemple des supports fibreux, tissés ou non.

En effet, même si généralement les enductions silicone sont monocouches pour des raisons économiques évidentes, il est des applications qui exigent une résistance à de très fortes sollicitations sur de très longues durées de vie et donc des revêtements silicone multicouches.

Il en est notamment ainsi de l'application relative à la fabrication de sacs de protection individuelle d'occupant de véhicules, dénommés également "airbags".

Traditionnellement, ces derniers sont formés par une toile en fibre synthétique, par exemple en polyamide (Nylon<sup>®</sup>), recouverte sur au moins l'une de ces faces d'une couche ou d'un revêtement de protection (composite) est dicté par le fait que les gaz libérés par le générateur de gaz en cas de choc, sont extrêmement chauds et contiennent des particules incandescentes susceptibles d'endommager le sac en polyamide.

La couche de protection interne en élastomère doit donc être particulièrement résistante aux hautes températures et aux contraintes mécaniques.

Il importe également que ce revêtement élastomère se présente sous la forme d'un film fin, uniforme et parfaitement adhérent au support en tissu synthétique, formant les parois de "l'airbag".

Une autre aptitude qui s'impose au revêtement élastomère est celle de la tenue au vieillissement, i.e. de la préservation dans le temps des propriétés thermiques, mécaniques et d'adhésion. Le composite doit donc offrir une très bonne résistance à la fatigue et ce pendant toute la durée de vie de l'"airbag", c'est à dire de l'ordre de 15 ans. Cette résistance à la fatigue est, dans la profession, jugée par le test "Scrub" qui opère par froissements répétés du tissu; celui-ci doit couramment résister à près de 1000 froissements sans présenter de défauts d'adhérence entre silicone et textile et le cas échéant entre les diverses couches de silicone. Cette dernière propriété requiert généralement de complexes artifices de formulation et de mise en œuvre.

Dans un autre domaine, celui du moulage de grandes pièces techniques, l'adhérence entre deux massifs de silicone est aussi une propriété délicate à obtenir. Ce cas correspond par exemple au cas de grandes pièces moulées qui ne peuvent être obtenues en une coulée unique voire aussi à la réparation de moules ou de pièces endommagés. Il faut alors bien souvent avoir recours à des traitements qui malgré la complexité qu'ils engendrent n'offrent jamais l'assurance de la réussite.

Dans cet état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer une solution avantageuse et performante au problème du manque d'adhérence

silicone/silicone dans des ensembles comprenant plusieurs éléments en élastomère silicone réticulé, ces ensembles pouvant être des composites -support souple (e.g. tissu, grille ou film plastique)/revêtement silicone élastomère multicouche, ou des articles plus massifs comportant un premier bloc de silicone élastomère RTV, EVC ou LSR réticulé, destiné à  
5 adhérer à plus ou moins longue échéance avec une ou plusieurs couches ou pièces de même nature que ce premier bloc (e.g. articles moulés ou moules).

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation d'un ensemble comprenant plusieurs éléments en silicone réticulés par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ), ces éléments adhérant  
10 fermement les uns aux autres, sans nuire aux propriétés mécaniques des éléments en silicone réticulés.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation d'un ensemble comprenant plusieurs éléments en silicone réticulés par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ), ces éléments adhérant  
15 fermement les uns aux autres, sans nuire aux propriétés d'hydrofugation et/ou d'oléophobie des éléments en silicone réticulés, exploitées dans certaines applications.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation d'un ensemble comprenant plusieurs éléments en silicone réticulés par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ), ces éléments adhérant  
20 fermement les uns aux autres, sans nuire aux qualités esthétiques des éléments en silicone réticulés, exploitées dans certaines applications.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une déclinaison du procédé visé au paragraphe précédent et consistant en un procédé d'enduction multicouche d'un support souple (notamment fibreux ou polymère, e.g. textile) à l'aide de compositions  
25 élastomères silicones réticulables, permettant la fabrication de composites dans lesquels le multicouche adhère parfaitement au support souple et présente une structure homogène et cohérente, peu ou pas sujette à la délamination des couches d'élastomère silicone réticulé qui adhèrent bien les unes aux autres.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une déclinaison du procédé visé au paragraphe précédent et consistant en un procédé de moulage discontinu de pièces  
30 en silicone, parfaitement collées les unes aux autres, au point de ne former in fine qu'un ensemble cohérent et homogène sur le plan physique.

Un autre objectif visé par les inventeurs a été la mise au point de compositions silicones adaptées à la réalisation d'un composite constitué par un support souple (notamment fibreux ou polymère, e.g. textile) revêtu d'une enduction multicouche en élastomère silicone réticulé, ladite enduction multicouche adhérant parfaitement au support et comprenant des couches en silicone réticulé adhérant également parfaitement les unes aux autres et donc n'étant que peu ou pas sujettes à la délamination.

Un autre objectif visé par les inventeurs a été la mise au point de compositions silicones adaptées à la réalisation d'un composite constitué par un support souple (notamment fibreux ou polymère, e.g. textile) revêtu d'une enduction multicouche en élastomère silicone réticulé, caractérisée par une bonne cohésion, de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la froissabilité (test "scrub"), de bonnes propriétés d'hydrofugation/oléophobisation, un bel aspect, et , sur sa ou ses faces externes des propriétés d'anti-adhérence.

Ces objectifs , parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord un procédé de réalisation d'un ensemble comprenant plusieurs éléments en silicone réticulés par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ), ces éléments adhérant fermement les uns aux autres, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- (I) mise en forme d'un élément en silicone (i) à l'aide d'une préparation silicone liquide (i) comprenant :
  - des polyorganosiloxanes (POS) -A- à motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ),
  - des polyorganosiloxanes (POS) -B- à motifs  $\equiv\text{Si-H}$ ,
  - au moins un catalyseur -C- métallique –de préférence au Platine-,
  - éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ),
  - éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation –E-,
  - éventuellement au moins un promoteur d'adhérence –F-,
  - éventuellement au moins une charge minérale –G-,
  - éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des propriétés spécifiques –H-.
- (II) réticulation de la préparation silicone liquide (i) mise en forme à l'étape (I), la composition de cette préparation et les conditions de réticulation étant choisies de telle sorte que l'élément silicone réticulé (i) présente une densité surfacique DS en

groupements alcényle –de préférence Vinyle- ou hydrogène, résiduels n'ayant pas réagi, par nanomètre carré définie comme suit:

$$DS \geq 0,0015$$

de préférence  $DS \geq 0,0030$

5 et plus préférentiellement encore  $0,0100 \geq DS \geq 0,0040$ ,

- (III) éventuelle répétition des étapes (I) et (II) n (nombre entier positif) fois, de manière à obtenir n éléments (i) adhérant les uns aux autres ,
- 10 - (IV) mise en forme d'un élément en silicone (ii) consistant à mettre en contact l'élément ou le dernier élément en silicone réticulé (i) avec une préparation silicone liquide (ii) comprenant :
  - des polyorganosiloxanes (POS) -A'- à motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -vinyle),
  - 15 • des polyorganosiloxanes (POS) -B'- à motifs  $\equiv\text{Si-H}$ ,
  - au moins un catalyseur -C'- métallique –de préférence au Platine-,
  - éventuellement au moins une résine POS -D'- porteuse de motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -vinyle),
  - éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E'-,
  - 20 • éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F'-,
  - éventuellement au moins une charge minérale -G'-,
  - éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des propriétés spécifiques -H'-.
- (V) réticulation de la préparation silicone liquide (ii) mise en forme à l'étape (III) pour obtenir l'élément en silicone réticulé (ii) adhérant à l'élément ou au dernier élément (i).
- 25

Il est du mérite des inventeurs d'avoir mis en œuvre dans un mode opératoire façonnage/réticulation séquentiel des formulations, spécifiques et judicieusement sélectionnées, de préparations liquides POS réticulables par polyaddition (hydrosilylation) en élastomères silicone et propres à conférer à l'élément en silicone réticulé (i) qu'elles permettent de confectionner, des propriétés de surface telles qu'elles permettent un excellent ancrage d'un autre élément en silicone réticulé obtenu de la même façon que l'élément (i) avec une préparation POS liquide réticulable (ii) de nature identique ou différente à la préparation (i) .

35 La composition POS (i) comprenant les composants ABC(éventuellement DEFG) de l'étape (I) détermine la force de la liaison avec l'élément silicone réticulé (i) ou (ii) qui



viendra subséquemment en contact avec l'élément (i) réalisé à partir de cette composition POS (i) comprenant les composants ABC(éventuellement DEFG).

L'invention permet de réaliser des ensembles d'éléments différenciés, et en particulier des stratifiés, en élastomère silicone réticulés qui sont cohésifs et qui présentent par ailleurs d'excellentes propriétés mécaniques, d'hydrofugation/oléophobisation, d'anti-adhérence superficielle et l'aspect conventionnel des compositions silicones.

La composante économique ne s'en trouve pas sacrifiée pour autant.

Même dans le cas où l'élément extérieur (ii) de l'ensemble en silicone réticulé comprendrait la composition (i) promotrice d'adhérence silicone/silicone, les propriétés d'anti-adhérence vis à vis d'autres matériaux sont préservées.

La densité surfacique DS en groupements réactifs résiduels se définit par le nombre de ces groupements par unité de surface dans la couche superficielle extrême du matériau considéré. Dans le cas des silicones, la couche monomoléculaire est épaisse de 0,75 nm.

La densité surfacique DS résulte dès lors de la pondération des résultats d'une analyse à caractère volumique au prorata des épaisseurs considérées. On exprimera ainsi cette teneur en :

$$\text{Nombre de groupements / nm}^2$$

La méthode de mesure de DS de référence est donnée ci-après

Suivant une caractéristique préférée du procédé selon l'invention, on sélectionne une préparation silicone liquide (i) dans laquelle le ratio R des motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur les motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-Vinyle}$ ) est défini comme suit :

$$R \leq 1$$

de préférence  $0,80 \leq R \leq 0,98$ .

Le fait de contrôler la stœchiométrie de réaction d'hydrosilylation des motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-Vinyle}$ ) par les motifs  $\equiv\text{Si-H}$ , de manière à générer un résidu de motifs réactifs, notamment en surface, est délicat et avantageux. Ceci est très révélateur de l'activité inventive du procédé selon l'invention .

Il est préférable que les motifs résiduels soient les motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-Vinyle}$ ).

Plusieurs moyens sont envisageables pour enrichir la préparation POS (i) liquide comprenant les composants ABC(éventuellement DEFG) de l'étape (I). Selon une variante avantageuse de l'invention, cette préparation (i) est un mélange de POS alcénylés –de préférence vinylés- et comprend au moins un POS –A°- hyperalcénylé (de préférence hypervinylé) pourvoyeur de motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -Vinyle), dont la teneur est supérieure ou égale à au moins 2% en nombre, de préférence supérieure ou égale au moins 3 %, et, plus préférentiellement encore comprise entre 3 et 10 % en nombre, les motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -Vinyle) étant avantageusement essentiellement portés par des motifs siloxyle D :  $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}-$ ; [avec R répondant à la même définition que celle donnée pour Z ci-après en légende des formules (1)(2)(3)(4)].

Le procédé selon l'invention se décline avantageusement en un procédé d'enduction silicone stratifiée sur tout support, par exemple tissu, non tissé, film polymère..... Un tel procédé peut être caractérisé

- o en ce que l'ensemble réalisé comporte un support –de préférence souple- et plusieurs éléments en silicone réticulé formant un revêtement multicouche adhérent sur le support
- o et en ce que :
  - l'étape (I) consiste en une application de la préparation silicone liquide (i) sur le support pour former une couche de silicone réticulé (i),
  - et l'étape (IV) consiste en une application de la préparation silicone liquide (ii) sur la couche ou la dernière couche de silicone réticulé (i) et porteuse de groupements réactifs résiduels en surface, pour former une couche de silicone réticulé (ii).

Dans le cas où l'on a affaire à des éléments en silicone réticulé massiques, on ne parlera plus alors de couches superposées, mais de pièces assemblées les unes aux autres. Selon une variante, il peut s'agir d'un procédé de moulage discontinu (par exemple de gros articles) . Dans ce cas, l'ensemble réalisé est un objet moulé en silicone. Selon une autre variante, il peut s'agir du processus de réalisation d'un moule en silicone en plusieurs étapes (ou réparation d'un moule usagé).

Dans certaines des variantes de la technique selon l'invention, les étapes (IV) et (V) ne sont mises en œuvre qu'après une interruption prolongée du procédé . En effet, l'élément ou le dernier élément (i) en élastomère silicone réticulé (e.g. la couche) obtenu à l'issue des étapes (I) & (II), voire (III) est donc chargé en résidus réactifs en surface Il est propre à conserver cet état pendant une longue période, de sorte que l'on peut différer l'ancrage de l'élément (e.g. la couche) (ii) subséquent (étapes (IV)& (V)), voire de

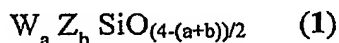
l'éventuel ou des éventuels (i) supplémentaires. Par "longue période", on entend par exemple jusqu'à une semaine.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, la dernière préparation  
5 silicone liquide (ii) est identique ou différente de la ou de la dernière préparation silicone liquide (i) et de préférence différente, et, plus préférentiellement encore exempte de POS hyperalcényle -A°-.

En effet, il peut être intéressant que l'élément silicone réticulé (ii) externe présente des propriétés d'anti-adhérence optimisées, ce qui n'est pas la vocation première d'un élément  
10 (e.g. couche) (i) issu de la préparation POS liquide comprenant les composants ABC(DEFG).

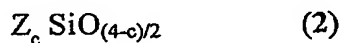
Suivant une modalité remarquable de l'invention, les POS (-A- & -A'-) choisis présentent des motifs siloxyle de formule :

15



dans laquelle :

- les symboles W, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alcényle, de préférence un alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;
- 20 - les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,
- 25 - a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise  
30 entre 0 et 3.

Les POS (-A-&-A'-) peuvent être très majoritairement formés de motifs de formule (1) ou peuvent contenir, en outre, des motifs de formule (2). De même, ils peuvent présenter une structure linéaire. Leur degré de polymérisation est, de préférence, compris  
35 entre 2 et 5 000.

Z est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60 % molaire au moins des radicaux Z étant des radicaux méthyle.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (1) sont le motif vinyl diméthylsiloxane, le motif vinylphénylméthylsiloxane et le motif vinylsiloxane.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (2) sont les motifs  $\text{SiO}_{4/2}$ , diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane, diphénylsiloxane, méthylsiloxane et phénylsiloxane.

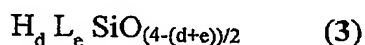
Des exemples de POS (-A-&-A'-) sont les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

La viscosité dynamique  $\eta_d$  de ce POS (-A-&-A'-) est comprise entre 0,01 et 500 Pa.s, de préférence entre 0,01 et 300 Pa.s.

De préférence, le POS (-A-&-A'-) comprend au moins 95 % de motifs siloxyle D :  $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$  avec R répondant à la même définition que Z ou W, ce pourcentage correspondant à un nombre de motifs pour 100 atomes de silicium.

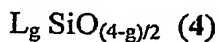
De préférence, les motifs alcényles W sont des vinyles portés par des motifs siloxyles D et éventuellement M et/ou T.

En ce qui concerne les POS (-B- & -B'-), les préférés sont choisis parmi ceux comprenant des motifs siloxyle de formule :



dans laquelle :

- les symboles L, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

A titre d'exemples de POS (-B- & -B'-), on peut citer le poly(diméthylsiloxane) (méthylhydrogénosiloxy)  $\alpha$ ,  $\omega$  diméthylhydrogénosiloxane.

Les POS (-B- & -B'-) peuvent être uniquement formés de motifs de formule (1) ou comporte en plus des motifs de formule (2).

- 5 Les POS (-B- & -B'-) peuvent présenter une structure linéaire, ramifiée, cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est supérieur ou égal à 2. Plus généralement, il est inférieur à 100.

La viscosité dynamique  $\eta_d$  de ce POS (-B- & -B'-) est comprise entre 5 et 1000 mPa.s, de préférence entre 10 et 500 mPa.s.

- 10 Le groupe L a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

Des exemples de motifs de formule (1) sont :  $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ ,  $HCH_3SiO_{2/2}$ ,  $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$ .

Les exemples de motifs de formule (2) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (2).

- 15 Des exemples de POS (-B- & -B'-) sont :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyl,
- les copolymères à motifs (diméthyl)-(hydrogénométhyl)polysiloxanes à extrémités triméthylsilyl,
- les copolymères à motifs diméthyl-hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités
- 20 hydrogénodiméthylsilyl,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyl,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques,
- les résines hydrogénosiloxaniques comportant des motifs siloxyles M :  $R_3SiO_{1/2}$ ,  
Q :  $SiO_{4/2}$  et/ou T :  $RSiO_{3/2}$ , éventuellement D :  $-R_2SiO_{2/2}$ , avec R = H ou répondant à la
- 25 même définition que L.

- Comme autres exemples de groupes hydrocarbonés Z ou L, monovalents susceptibles d'être présents dans les POS (A & A') / (-B- & -B'-) susvisés, on peut citer: le méthyle, l'éthyle; le n-propyle; l'i-propyle; le n-butyle; i-butyle; t-butyle;
- 30 chlorométhyle; dichlorométhyle;  $\alpha$ -chloroéthyle;  $\alpha$ ,  $\beta$ -dichloroéthyle; fluorométhyle; difluorométhyle;  $\alpha$ ,  $\beta$ -difluoroéthyle; trifluoro-3,3,3-propyle; trifluoro cyclopropyle; trifluoro-4,4,4 butyle; hexafluoro-3,3,5,5,5 pentyle;  $\beta$ -cyanoéthyle,  $\gamma$ -cyanopropyle; phényle; p-chlorophényle; m-chlorophényle; dichloro-3,5-phényle; trichlorophényle; tétrachlorophényle; o-, p- ou m-tolyle;  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -trifluorotolyle; xyliles comme
- 35 diméthyle-2,3 phényle; diméthyle-3,4-phényle.

Ces groupements peuvent être éventuellement halogénés, ou bien encore être choisis parmi les radicaux cyanoalkyles.

Les halogènes sont par exemple le fluor, le chlore, le brome et l'iode, de préférence le chlore ou le fluor.

Les POS (A & A') / (-B- & -B'-) peuvent être constitués de mélanges de différentes huiles silicone.

5

Ces POS (A & A') / (-B- & -B'-) peuvent être :

- o des RTV tels que définis ci-dessus et dans les brevets US-B- 3,220,972; 3,284,406; 3,436,366; 3,697,473; 4,340,709;
- o des LSR tels que définis ci-dessus;
- 10 o ou des EVC tels que définis ci-dessus.

De préférence, les groupements alcényle W des POS (-A- & -A'-) et/ou des résines POS (-D- & -D'-) sont des groupements vinyle Vi, portés par des motifs siloxyle D éventuellement M et/ou T.

15

S'agissant des résines POS (D & D'), on préférera les sélectionner parmi celles, comportant au moins un reste alcényle dans sa structure, et cette résine présente une teneur pondérale en groupe(s) alcényle(s) comprise entre 0,1 et 20 % en poids et, de préférence, entre 0,2 et 10 % en poids.

- 20 Ces résines sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles se présentent sous la forme de solutions, de préférence siloxaniques. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule  $R'_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $R'_2SiO$  (motif D),  $R'SiO_{1,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q.

- 25 Les radicaux R' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>, les radicaux alcényles en C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple : comme radicaux R' alkyles, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertiobutyle et n-hexyle, et comme radicaux R alcényles, les radicaux vinyliques.

- 30 On doit comprendre que dans les résines POS (D & D') du type précité, une partie des radicaux R' sont des radicaux alcényles.

- Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les fonctions alcényles pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T. Comme exemple de résines qui conviennent particulièrement bien, on peut citer les résines MDQ ou MQ vinylées ayant
- 35 une teneur pondérale en groupes vinyle comprise entre 0,2 et 10 % en poids, ces groupes vinyle étant portés par les motifs M et/ou D.

Cette résine de structure est avantageusement présente dans une concentration comprise entre 10 et 90 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition, de préférence entre 20 et 70 % en poids et, plus préférentiellement encore, entre 25 et 60 % en poids.

5

La réaction de polyaddition est bien connue par l'homme du métier. On peut d'ailleurs utiliser un catalyseur dans cette réaction. Ce catalyseur peut notamment être choisi parmi les composés du platine et du rhodium. On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, 10 US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. Le catalyseur généralement préféré est le platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (c), calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 2 et 15 400 ppm, de préférence entre 5 et 100 ppm basés sur le poids total des POS (A & A'), (B & B').

Dans les systèmes monocomposants, les préparations élastomères silicone comprennent en outre au moins un ralentisseur (E) de la réaction d'addition (inhibiteur de 20 réticulation), choisi parmi les composés suivants :

- polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- 25 - les amides insaturés,
- les maléates alkylés
- et les alcools acétyléniques.

Ces alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



formule dans laquelle :

- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- R' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- les radicaux R, R' et l'atome de carbone situé en  $\alpha$  de la triple liaison pouvant 35 éventuellement former un cycle ;
- le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R et R' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250 °C. On peut citer à titre d'exemples :

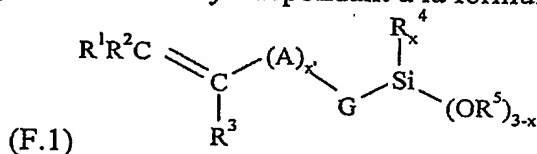
- l'éthynyl-1-cyclohexanol 1 ;
- le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- 5 - le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

Ces alcools  $\alpha$ -acétyléniques sont des produits du commerce.

- 10 Un tel ralentisseur (E) est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 2000 ppm par rapport au poids total des organopolysiloxanes (A & A') et (B & B').

- 15 Dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, on peut utiliser un promoteur d'adhérence (F). Ce promoteur d'adhérence (F) peut par exemple comprendre :

(F.1) au moins un organosilane alcoxylé répondant à la formule générale suivante :



- 20 dans laquelle :

- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentant l'hydrogène, un alkyle linéaire ramifié en C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ;
- 25 - A est un alkylène linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> ;
- G est un lien valenciel ;
- $R^4$  et  $R^5$  sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié ;
- $x' = 0$  ou 1
- 30 -  $x = 0$  à 2,

ledit composé (F.1) étant de préférence du vinyltriméthoxysilane (VTMS) ;

(F.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, ledit composé (F.2) étant de préférence du 3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) ;



(F.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale  $M(OJ)_n$ , avec  $n$  = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_8$ , M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg, ledit composé (F.3) étant de préférence du titanate de tert.butyle.

5

Les proportions des (F.1), (F.2) et (F.3), exprimée en % en poids par rapport au total des trois, sont de préférence les suivantes :

(F.1)  $\geq 10$ ,

(F.2)  $\geq 10$ ,

10

(F.3)  $\leq 80$ .

Par ailleurs, ce promoteur d'adhérence (F) est de préférence présent à raison de 0,1 à 10 %, de préférence 0,5 à 5 % et plus préférentiellement encore 1 à 2,5 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la préparation.

15

Les préparations utilisées dans le procédé selon l'invention peuvent comprendre une charge (G & G') qui sera de préférence minérale. Elle peut être constituée par des produits choisis parmi les matières siliceuses (ou non).

S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante.

20

Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leur mélange.

Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1  $\mu m$  et une surface spécifique BET supérieure à 50  $m^2/g$ , de préférence comprise entre 100 et 300  $m^2/g$ .

25

Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées.

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, la zirconc, un zirconate, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,1 et 300  $\mu m$  et une surface BET inférieure à 100  $m^2/g$ .

35

De façon pratique mais non limitative, la charge employée est une silice.

La charge peut être traitée à l'aide de tout agent de compatibilisation approprié et notamment l'hexaméthylidisilazane. Pour plus de détails à cet égard, on peut se référer par exemple au brevet FR-B-2 764 894.

5 Sur le plan pondéral, pour les charges renforçantes, on préfère mettre en œuvre une quantité de charge comprise entre 5 et 35, de préférence entre 7 et 30 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la préparation. Les charges non renforçantes peuvent être utilisées à plus forte teneur.

10 Concernant les additifs fonctionnels (H) susceptibles d'être mise en œuvre, il peut s'agir de produits couvrants tels que par exemple des pigments/colorants ou des stabilisants.

Dans le procédé selon l'invention, on peut également utiliser un système bicomposant précurseur des préparations. Ce système bicomposant est caractérisé :

15 - en ce qu'il se présente en deux parties P1 et P2 distinctes destinées à être mélangées pour former la composition en ce que l'une de ces parties P1 et P2 comprend le catalyseur (C) et une seule espèce (A ou A') ou (B ou B') de polyorganosiloxane; et

20 - en ce que la partie P1 ou P2 contenant le polyorganosiloxane (B ou B') est exempte de composé (F.3) du promoteur (F).

C'est ainsi que la composition peut, par exemple, être constituée d'une partie A comprenant les composés (F.1) et (F.2) tandis que la partie P2 contient le composé (d.3).

Pour obtenir la composition élastomère silicone bicomposant P1 - P2.

25 Dans le cas où une charge est mise en œuvre, il est avantageux de préparer tout d'abord un empâtage primaire en mélangeant une charge minérale, au moins une partie du POS (B ou B'), ainsi qu'au moins une partie du polyorganosiloxane (A ou A').

Cet empâtage sert de base pour obtenir, d'une part, une partie A résultant du mélange de ce dernier avec le polyorganosiloxane (B ou B') éventuellement un inhibiteur de réticulation et enfin les composés (F.1) et (F.2) du promoteur (F). La partie P1 est

30 réalisée par mélange d'une partie de l'empâtage visé ci-dessus et de polyorganosiloxane (A ou A'), de catalyseur (Pt) et de composés (F.3) du promoteur (F).

La viscosité des parties P1 et P2 et de leur mélange peut être ajustée en jouant sur les quantités des constituants et en choisissant les polyorganosiloxanes de viscosité

35 Dans le cas où un ou plusieurs additifs fonctionnels (H) sont employés, ils sont répartis dans les parties P1 et P2 selon leur affinité avec le contenu de P1 et P2.

Une fois mélangées l'une à l'autre les parties P1 et P2 forment une préparation élastomère silicone (RTV-2) prête à l'emploi, qui peut être par exemple appliquée sur un

support par tout moyen d'imprégnation approprié (par exemple foulardage), et éventuellement tout moyen d'enduction approprié (par exemple racle ou cylindre).

5 La réticulation de la composition silicone liquide (fluide) appliquée sur le support à revêtir, est généralement activée par exemple en chauffant le support imprégné, voire revêtu, à une température comprise entre 50 et 200°C, en tenant bien évidemment compte de la résistance maximale du support à la chaleur.

10 Selon un autre de ses aspects, la présente invention vise également une formulation silicone liquide, qui est utilisable notamment comme préparation silicone liquide (i) dans le procédé tel que décrit ci-dessus, et qui comprend :

- des polyorganosiloxanes (POS) -A- à motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ),
- des polyorganosiloxanes (POS) -B- à motifs  $\equiv\text{Si-H}$ ,
- 15 ◦ au moins catalyseur -C- métallique -de préférence au Platine-,
- éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ),
- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E-,
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F-,
- 20 ◦ éventuellement au moins une charge minérale -G-,
- éventuellement au moins un additif fonctionnel -H- pour conférer des propriétés spécifiques;

caractérisée par un ratio R des motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur les motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-Vinyle}$ ) défini comme suit :

$$25 \quad R \leq 1$$

de préférence  $0,80 \leq R \leq 0,98$ .

30 Avantageusement, cette formulation a une teneur en motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-Vinyle}$ ) est supérieure ou égale à au moins 2% en nombre, de préférence supérieure ou égale au moins 3 %, et, plus préférentiellement encore comprise entre 2 et 10 % en nombre, les motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-Vinyle}$ ) étant avantageusement essentiellement portés par des motifs siloxyle D :  $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}-$ .

35 Les composants -A- à -H- de cette formulation répondent à la même définition que celle donnée ci-dessus en référence à la description de la préparation silicone liquide (i) mise en œuvre dans le procédé selon l'invention.

Un autre objet de l'invention est constitué par un composite ou un revêtement élastomère silicone réticulé multicouche susceptible d'être obtenu par le procédé défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'il présente une résistance à la délamination de ses couches, mesurée selon un test T, supérieure à 1 N/cm, de préférence supérieure à 2 N/cm et plus  
5 préférentiellement encore supérieure à 3 N/cm.

A la connaissance des inventeurs, des valeurs de résistance à la délamination aussi élevées n'ont jamais été atteintes pour un composite de ce type.

10 Le procédé selon l'invention n'est pas limité à deux étapes d'application et de réticulation des compositions de silicone pour obtenir des composites ayant uniquement deux couches d'élastomère silicone. Il est en effet entendu que les étapes d'application et de réticulation (III) et (IV) peuvent se répéter autant que nécessaire, pour l'obtention du nombre de couches d'élastomère silicone désirées.

15 Toutes les viscosités dont il est question dans la présente demande, correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C, c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

20 Les exemples, qui suivent ont pour vocation d'illustrer des modes de réalisation particuliers de l'invention sans pour autant limiter la portée de l'invention à ces simples modes de réalisations.

25

### **EXEMPLE I :**

#### **PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE SILICONE DE REFERENCE**

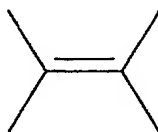
Dans un réacteur à température ambiante, on mélange progressivement, dans les proportions indiquées ci-après (parties en poids) :

- 30
- 47,7 parties d'une résine M M(Vi) D(Vi) DQ contenant env. 0.6% de Vi ;
  - 30,6 parties de PDMS  $\alpha,\omega$  diMeVi de viscosité 100 Pa.s contenant env. 0.08% de Vi ;
  - 15 parties de PDMS  $\alpha,\omega$  diMeVi de viscosité 10 Pa.s contenant env. 0.135% de Vi ;

- 5 parties de poly (diMe) (Mehydrogénosiloxy)  $\alpha,\omega$  diMehydrogéo siloxy, de viscosité 25mPa.s et contenant 20% de SiH ;
- 0,023 parties d'éthynylcyclohexanol ;
- 0,91 parties de vinyltriméthoxysilane ;
- 5 - 0,91 parties de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane ;
- 0,36 parties de titanate de butyle ;
- 0,02 parties de catalyseur de réticulation au platine Karstedt ;

Dans la composition ci-dessus :

- 10 - Vi est le groupe vinyle, nom d'usage dans le métier pour désigner l'alcényle en  $C_2$  de formule :



- et Me désigne le groupe méthyle.

## **EXEMPLE II :**

### **15 PREPARATIONS DE COMPOSITIONS DE SILICONE SELON L'INVENTION ET TESTS SUR CES COMPOSITIONS**

Dans un réacteur à température ambiante, on mélange progressivement, dans les proportions indiquées ci-après (parties en poids) :

20

#### **Préparation 1 selon l'invention**

1. 58,6 parties d'une résine M M(Vi) D(Vi) DQ contenant env. 0.6% de Vi
2. 23,3 parties de PDMS  $\alpha,\omega$  diMeVi de viscosité 100 Pa.s contenant env. 0.08% de Vi ;
- 25 3. 1,3 parties de PDMS  $\alpha,\omega$  diMeVi de viscosité 10 Pa.s contenant env. 0.135% de Vi ;
4. 7,3 parties de PDMS à motifs MeVi de viscosité 400 mPa.s contenant 2,5% de Vi ;
5. 7,3 parties de poly (diMe) (Mehydrogénosiloxy)  $\alpha,\omega$  diMehydrogéo siloxy, de viscosité 25mPa.s et contenant 20% de SiH ;
6. 0,023 parties d'éthynylcyclohexanol ;
- 30 7. 0,91 parties de vinyltriméthoxysilane ;
8. 0,91 parties de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane ;

9. 0,36 parties de titanate de butyle ;  
 10. 0,02 parties de catalyseur de réticulation au platine Karstedt.

### Préparation 2 selon l'invention

- 5 Elle est identique à la préparation 1 sauf que la teneur en composant '5.' n'est introduit qu'à hauteur de 4,6 parties.

### Préparation 3 selon l'invention

Elle est identique à la préparation 1 sauf que la teneur en composant '5.' n'est introduit qu'à hauteur de 3,7 parties.

### 10 Préparation 4 selon l'invention

Elle est identique à la préparation 1 sauf que la teneur en composant '5.' n'est introduit qu'à hauteur de 3,2 parties.

### Mesure des propriétés mécaniques des préparations de référence et 1 à 4

- 15 Les préparations ci-dessus sont réticulées. On mesure la dureté Shore A, et les caractéristiques ultimes en extension selon les tests et normes connues et couramment mises en œuvre et par l'homme du métier. Les résultats sont présentés dans le tableau I ci-dessous.

20

Tableau 1

	Référence	1	2	3	4
Dureté Shore A	23	38	30	20	12
Allongement rupture (%)	195	145	155	125	165
Résistance rupture (MPa)	1,5	4,5	3,6	0,9	0,7

### 25 Mesure de la densité surfacique des préparations 1-4

- La densité surfacique en groupements réactifs résiduels se définit par le nombre de ces groupements par unité de surface dans la couche superficielle extrême du matériau considéré. Dans le cas des silicones, la couche monomoléculaire est épaisse de 0,75 nm.

30

La densité surfacique résulte dès lors de la pondération des résultats d'une analyse à caractère volumique au prorata des épaisseurs considérées. On exprimera ainsi cette teneur en :

35

$$\text{nb groupements} / \text{nm}^2$$

Toute méthode d'analyse pertinente peut convenir à l'expression du résultat : méthodes chimiques comme méthodes spectrales.

Dans la pratique des pastilles de 1cm<sup>2</sup> ont été découpés dans les premières enductions réticulées déposées sur film polyester et une analyse chimique de ces pastilles a été pratiquée en procédant les étapes suivantes :

- 5        - attaque par le silicate d'éthyle au reflux
- identification et dosage des fragments résultants par chromatographie en phase gaz.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous :

10

Tableau 2

	Préparation de référence	Préparation 1	Préparation 4
<b>Groupements vinyles dans la prise (<math>\mu\text{g}</math> ; masse 27)</b>	1,5	3,1	1,06
<b>Densité surfacique (groupements/ <math>\text{nm}^2</math>)</b>	0,005	0,010	0,035

15

#### Test de pelage

Pour conférer un caractère plus général à la mesure de l'adhérence entre les couches de silicone appliquées un test quantitatif de pelage a été mis en œuvre.

Le test choisi opère sur un composite de 2 enductions supportées :

20

- une première enduction est appliquée sur un film polyester (PET) ; c'est à dire un film bien plan qui affranchit des effets de rugosité. Cette première enduction est ensuite réticulée thermiquement ;
- une seconde enduction crue et supportée par un tissu polyamide est alors mise au contact de la première. L'ensemble est porté en température pour assurer la

25

réticulation de la seconde couche.

Les conditions mises en œuvre sont :

30

- une première enduction de composition de silicone à hauteur de 50 g/m<sup>2</sup> sur film polyester ;
- une réticulation d'une minute à 140°C ;
- une seconde enduction de composition de silicone à hauteur de 100 g/m<sup>2</sup> sur tissu polyamide 6.6 ;
- contrecollage sur la première couche ;
- réticulation d'une minute sous presse (2 T) à 160°C ;
- mesure de la force de pelage selon une géométrie 180°.

Les valeurs mesurées pour la force de pelage sont exprimées en N/ cm

**Résultats du test de pelage :**

5 **Essai de référence**

La préparation de référence est appliquée dans les conditions du test de pelage décrit.

La force de pelage mesurée est :

10 **1,0 N/ cm**

**Essai 1**

La préparation 1 est appliquée dans les conditions du test de pelage décrit.

15 La force de pelage mesurée est :

**0,7 N/ cm**

**Essai 2**

20 La préparation 2 est appliquée dans les conditions du test de pelage décrit.

La force de pelage mesurée est :

**0,9 N/ cm**

**Essai 3**

25

La préparation 3 est appliquée dans les conditions du test de pelage décrit.

La force de pelage mesurée est :

**1,3 N/ cm**

30 **Essai 4**

La préparation 4 est appliquée dans les conditions du test de pelage décrit.

La force de pelage mesurée est :

35 **3,1 N/ cm**

**Essai 4 bis**

40 A la différence de l'essai 4, la première couche du complexe –celle déposée sur le film polyester- est la préparation de référence tandis que la seconde couche –celle déposée sur le tissu polyamide- reste la préparation 4

La force de pelage mesurée est :

**1,4 N/ cm**

45 **Essai 4 ter**

A la différence de l'essai 4, la première couche du complexe –celle déposée sur le film



polyester- reste la préparation 4 mais la seconde couche –celle déposée sur le tissu  
polyamide- est la préparation de référence

La force de pelage mesurée est :

5

3,3 N/ cm

## REVENDICATIONS

- 1- Procédé de réalisation d'un ensemble comprenant plusieurs éléments en silicone réticulés par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ), ces éléments adhérant fermement les uns aux autres, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :
- 5
- (I) mise en forme d'un élément en silicone (i) à l'aide d'une préparation silicone liquide (i) comprenant :
    - des polyorganosiloxanes (POS) -A- à motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ),
    - 10 • des polyorganosiloxanes (POS) -B- à motifs  $\equiv\text{Si-H}$ ,
    - au moins un catalyseur -C- métallique –de préférence au Platine-,
    - éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ),
    - 15 • éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E-,
    - éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F-,
    - éventuellement au moins une charge minérale -G-,
    - éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des propriétés spécifiques -H-;
    - 20
  - (II) réticulation de la préparation silicone liquide (i) mise en forme à l'étape (I), la composition de cette préparation et les conditions de réticulation étant choisies de telle sorte que l'élément silicone réticulé (i) présente une densité surfacique DS en groupements alcényle –de préférence Vinyle- résiduels n'ayant pas réagi, par  $\text{nm}^2$ 

25 définie comme suit:

$$\text{DS} \geq 0,0015$$

de préférence  $\text{DS} \geq 0,0030$

et plus préférentiellement encore  $0,0100 \geq \text{DS} \geq 0,0040$ ,
  - 30 - (III) éventuelle répétition des étapes (I) et (II) n (nombre entier positif) fois, de manière à obtenir n éléments (i) adhérant les uns aux autres ,
  - (IV) mise en forme d'un élément en silicone (ii) consistant à mettre en contact l'élément ou le dernier élément en silicone réticulé (i) avec une préparation silicone
 

35 liquide (ii) comprenant :

    - des polyorganosiloxanes (POS) -A'- à motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ),
    - des polyorganosiloxanes (POS) -B'- à motifs  $\equiv\text{Si-H}$ ,

- au moins un catalyseur -C'- métallique –de préférence au Platine-,
  - éventuellement au moins une résine POS -D'- porteuse de motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -vinyle),
  - éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E'-,
  - 5 ◦ éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F'-,
  - éventuellement au moins une charge minérale -G'-,
  - éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des propriétés spécifiques -H'-.
- (V) réticulation de la préparation silicone liquide (ii) mise en forme à l'étape (III) pour  
10 obtenir l'élément en silicone réticulé (ii) adhérant à l'élément ou au dernier élément (i).

- 2- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on sélectionne une  
préparation silicone liquide (i) dans laquelle le ratio R des motifs  $\equiv\text{Si}$ -H sur les motifs  $\equiv\text{Si}$ -  
15 alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -Vinyle) est défini comme suit :

$$R \leq 1$$

de préférence  $0,80 \leq R \leq 0,98$ .

- 20 -3- Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'on sélectionne une  
préparation silicone liquide (i) comprenant au moins un POS -A- hyperalcényle (de  
préférence hypervinyle) pourvoyeur de motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -Vinyle),  
dont la teneur est supérieure ou égale à au moins 2 % en nombre, de préférence supérieure  
ou égale au moins 3 % et, plus préférentiellement encore comprise entre 3 et 10 % en  
25 nombre,  
les motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -Vinyle) étant avantageusement essentiellement  
portés par des motifs siloxyle D :  $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}-$ .

- 4- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que  
30 l'ensemble réalisé comporte un support –de préférence souple- et plusieurs éléments en  
silicone réticulé formant un revêtement multicouche adhérant sur le support  
et en ce que :
- l'étape (I) consiste en une application de la préparation silicone liquide (i) sur le  
support pour former une couche de silicone réticulé (i),
  - 35 ◦ et l'étape (IV) consiste en une application de la préparation silicone liquide (ii) sur  
la couche ou la dernière couche de silicone réticulé (i) et porteuse de groupements  
réactifs résiduels en surface, pour former une couche de silicone réticulé (ii).

-5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'ensemble réalisé est un moule ou un objet moulé en silicone.

5 -6- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que les étapes (IV) et (V) ne sont mises en œuvre qu'après une interruption prolongée du procédé.

10 -7- Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la deuxième et dernière préparation silicone liquide est identique ou différente de la première et de préférence différente, et, plus préférentiellement encore exempte de POS hyperalcényle -A°-

-8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel les POS (-A- & -A'-) choisis présentent des motifs siloxyle de formule :

$$15 \quad W_a Z_b \text{SiO}_{(4-(a+b))/2} \quad (1)$$

dans laquelle :

- les symboles W, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alcényle, de préférence un alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;
- les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- 25 - éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :

$$Z_c \text{SiO}_{(4-c)/2} \quad (2)$$

dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

30

-9- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les POS (-B- & -B'-) choisis présente des motifs siloxyle de formule :

$$H_d L_e \text{SiO}_{(4-(d+e))/2} \quad (3)$$

35

dans laquelle :

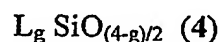
- les symboles L, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi

les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,

- d'est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d+e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de

5

formule moyenne :



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

- 10 -10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que les groupements alcényle W des POS (-A- & -A'-) et/ou des résines POS (-D- & -D'-) sont des groupements vinyle Vi, portés par des motifs siloxyle D éventuellement M et/ou T.

- 15 -11- Formulation silicone liquide, qui est utilisable notamment comme préparation silicone liquide (i) dans le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, et qui comprend :

- des polyorganosiloxanes (POS) -A- à motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -vinyle),
- des polyorganosiloxanes (POS) -B- à motifs  $\equiv\text{Si}$ -H,
- 20 • au moins catalyseur -C- métallique -de préférence au Platine-,
- éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -vinyle),
- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E-,
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F-,
- 25 • éventuellement au moins une charge minérale -G-,
- éventuellement au moins un additif fonctionnel -H- pour conférer des propriétés spécifiques;

caractérisée par un ratio R des motifs  $\equiv\text{Si}$ -H sur les motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -Vinyle) défini comme suit :

30

$$R \leq 1$$

de préférence  $0,80 \leq R \leq 0,98$ .

- 35 -12- Formulation selon la revendication 10 caractérisée en ce que sa teneur en motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -Vinyle) est supérieure ou égale à au moins 2% en nombre, de préférence supérieure ou égale au moins 3 %, et, plus préférentiellement encore comprise entre 2 et 10 % en nombre, les motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle (de préférence  $\equiv\text{Si}$ -Vinyle) étant avantageusement essentiellement portés par des motifs siloxyle D :  $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}-$ .

- 13- Revêtement élastomère silicone réticulé multicouche susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il présente une résistance à la délamination de ses couches, mesurée selon un test T, supérieure à 1 N/cm, de préférence supérieure à 2 N/cm et plus préférentiellement encore supérieure à 3 N/cm.
- 5

DÉPARTEMENT DES BREVETS

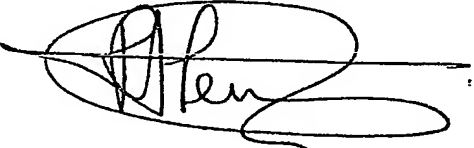
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 02075	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 07445	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION SILICONE POUR LA REALISATION D'UN ENSEMBLE COMPRENANT PLUSIEURS ELEMENTS EN SILICONE RETICULES PAR POLYADDITION ADHERANT FERMEMENT LES UNS AUX AUTRES			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  Raphaël FLEURANCE CABINET PLASSERAUD 84 rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 9 FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		HOWE	
Prénoms		Fabienne	
Adresse	Rue	15 rue Jean Moulin	
	Code postal et ville	69300	CALUIRE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		POUCHELON	
Prénoms		Alain	
Adresse	Rue	2 rue G. Courteline	
	Code postal et ville	69330	MEYZIEU
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Le 7 octobre 2002 Raphaël FLEURANCE CPI 02-0406			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**